

34

PATENT

#### IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Hideyuki IRIYAMA

Serial No.: 09/778,096

Group Art Unit: 1771

Filed:

February 7, 2001

For: DECORATIVE SHEET FOR IN-MOLD DECORATING INJECTION

MOLDING, DECORATIVE MOLDING AND IN-MOLD

DECORATING INJECTION MOLDING METHOD

CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following country is hereby requested for the above-identified application and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

Japanese Patent Appln. No. 2000-033315 filed February 10, 2000.

In support of this claim, a certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. 119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,

PARKHURST & WENDEL, L.L.P.

July 9, 2001

Date

RWP/ame
Attorney Docket No. <u>DAIN:574</u>
PARKHURST & WENDEL, L.L.P.
1421 Prince Street, Suite 210
Alexandria, Virginia 22314-2805
Telephone: (703) 739-0220

Roger W. Parkhurst Registration No. 25,177

> PLEASE ACCEPT THIS AS AUTHORIZATION TO DEBIT OR CREDIT FEES TO DEP. ACCT. 16-0331 PARKHURST & WENDEL



## 本国特許庁

# PATENT OFFICE JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application:

2000年 2月10日

出 願 番 号 Application Number:

特願2000-033315

出 願 人 Applicant (s):

大日本印刷株式会社

JUL 12 2001 TC 1700 MAIL ROOK

2001年 4月13日

特 許 庁 長 官 Commissioner, Patent Office





【書類名】 特許願

【整理番号】 P000090

【提出日】 平成12年 2月10日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B29C 45/14

B32B 27/32

B32B 7/12

B32B 27/30

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株

式会社内

【氏名】 入山 秀之

【特許出願人】

【識別番号】 000002897

【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社

【代表者】 北島 義俊

【代理人】

【識別番号】 100111659

【弁理士】

【氏名又は名称】 金山 聡

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013055

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9808512

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 射出成形同時加飾用シート、加飾成形品、及び射出成形同時 加飾方法

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 射出成形同時加飾に使用する加飾用シートにおいて、

射出成形樹脂と接触させる面側が、アクリル変性ポリオレフィン系樹脂を含む 層からなる、射出成形同時加飾用シート。

【請求項2】 アクリル変性ポリオレフィン系樹脂が、少なくとも、アクリル系のモノマー又は/及びプレポリマーを、ポリプロピレンの主鎖にグラフト重合させた樹脂である、請求項1記載の射出成形同時加飾用シート。

【請求項3】 アクリル系樹脂の基材シートに、バインダーの樹脂にアクリル系樹脂、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体系樹脂のうちのいずれか1種以上を含む装飾層、アクリル変性ポリオレフィン系樹脂を含む接着層が、順次積層されている、請求項1又は2記載の射出成形同時加飾用シート。

【請求項4】 更に、装飾層と接着層間に、アクリル系樹脂、塩化ビニルー 酢酸ビニル共重合体系樹脂のうちのいずれか1種以上を含むプライマー層が積層 されている、請求項3記載の射出成形同時加飾用シート。

【請求項5】 請求項1~4のいずれか1項に記載の射出成形同時加飾用シートが、そのアクリル変性ポリオレフィン系樹脂を含む層によって、ポリオレフィン系樹脂を用いた成形物に接着一体化している、加飾成形品。

【請求項6】 請求項1~4のいずかれ1項に記載の射出成形同時加飾用シートを、型開き状態の雌雄一対の型の間に、該シートのアクリル変性ポリオレフィン系樹脂を含む層が射出成形樹脂と接するようにして挿入した後、両型を型締めし、両型で形成されるキャビティ内に流動状態の樹脂を射出し充填して固化させて、成形と同時に樹脂成形物表面に射出成形同時加飾用シートを密着、積層させた後、両型を型開きし、射出成形同時加飾用シートが樹脂成形物に積層した加飾成形品を得る、射出成形同時加飾方法。

## 【発明の詳細な説明】

[0001]

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、射出成形同時加飾に使用するラミネートタイプの加飾用シートとして、樹脂成形物、特にポリオレフィン系樹脂からなる樹脂成形物の表面に密着良く積層できる加飾用シートと、該シートを用いた射出成形同時加飾方法及び加飾成形品に関する。

[0002]

## 【従来の技術】

従来から、樹脂成形物の表面を加飾した加飾成形品が各種用途で使用されている。例えば、射出成形同時加飾方法として特公昭50-19132号公報、特開平11-91041号公報等に開示されている。射出成形同時加飾方法では、樹脂成形物の成形と同時にその表面に加飾用シートを積層一体化する事で、表面が加飾された加飾成形品が得られる。この様な射出成形同時加飾方法によって、加飾成形品を得る場合、一般的に使用する射出樹脂は、アクリル系樹脂、ABS樹脂、ポリスチレン樹脂等であり、射出成形同時加飾用シートも、それに呼応して、アクリル系樹脂、ABS樹脂、ポリスチレン等を基材シートとし、これに絵柄インキ乃至は接着層としては、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体等をその樹脂分として用いてきた。

[0003]

ところで、例えば自動車内装品用の射出樹脂としては、ABS樹脂が一般的に用いられているが、高価である上、近年の環境問題等により、より安価でリサイクルが容易なポリプロピレン乃至はプロピレン系共重合体等のポリプロピレン系樹脂を使用する要求が高まっている。

[0004]

#### 【発明が解決しようとする課題】

そこで、射出成形同時加飾用シートとしても、ポリプロピレン系樹脂等のポリオレフィン系樹脂に対して密着する仕様として、接着層に塩素化ポリプロピレンを用いたシート等が提案されている(特許第2923281号公報、特開平11-277695号公報等参照)。

[0005]

ところで、塩素化ポリプロピレンは、塩素含有率が高い程、ポリプロピレン系 樹脂との熱融着による接着力が低下するが、塩素化しないと溶解性、相溶性が悪 く、塗液又はインキとして接着層等を塗工又は印刷形成できない。また、塩素含 有率30質量%付近では、耐熱性は最低となる。そして、実際の射出成形同時加 飾では、加工工程時の高温下で接着剤の射出樹脂への接着力が低下する為、金型 を開くときや、加飾成形品を金型からエジェクト(脱型)するときに加わる外力 で、射出成形同時加飾用シートが固化した射出樹脂から剥離し易く、剥離しない ようにする配慮が必要であった。

## [0006]

また、加飾成形品の保護層の役割も兼ねさせる事ができるアクリル樹脂シートを使用した場合、加飾用シートを金型表面形状に追従する様に予備成形する過程で、加熱延伸され、その後、急速に冷却されるため、延伸の応力が樹脂シート内に残留し、これが再度加熱されてガラス転移温度近辺となったとき、収縮しようとする力が生じる。この為、従来の塩素化ポリプロピレンを用いた接着剤では、100℃付近で接着力が100~200μm厚のアクリル樹脂シートの収縮力に負けて、樹脂シートの皺や剥離が生じた。また、そのため、例えば自動車内装部品用としては、アクリル樹脂シートを使用した場合等では、使用環境下での耐熱性も十分では無かった。

## [0007]

そこで、本発明の課題は、射出成形樹脂、中でも特に、一般に密着が悪いポリオレフィン系樹脂に対する密着性の耐熱性(成形同時加飾時及び製品時)が良い射出成形同時加飾用シートを提供する事である。また、射出樹脂成形物、中でも、ポリオレフィン系樹脂の樹脂成形物に加飾用シートを密着性の耐熱性良く積層できる射出成形同時加飾方法と、その様な加飾成形品を提供する事である。

#### [0008]

#### 【課題を解決するための手段】

そこで、上記課題を解決すべく、本発明の射出成形同時加飾用シートは、射出 成形樹脂と接触させる面側が、アクリル変性ポリオレフィン系樹脂を含む層から なる構成とした。 この様に、射出成形樹脂と接触する面側で、射出成形樹脂に対する接着剤の役割を果たす樹脂に、アクリル変性ポリオレフィン系樹脂を使用する事で、従来一般的には密着が悪いポリオレフィン系樹脂の樹脂成形物に対しても、射出成形同時加飾時、また成形後の加飾成形品の状態でも、射出成形同時加飾用シートと射出成形樹脂との密着性の耐熱性が良くなる。しかも、樹脂成形物にはポリプロピレン等の安価なポリオレフィン系樹脂が使用できる。

#### [0009]

また、本発明の射出成形同時加飾用シートは、上記構成に対し更に、アクリル変性ポリオレフィン系樹脂が、少なくとも、アクリル系のモノマー又は/及びプレポリマーを、ポリプロピレンの主鎖にグラフト重合させた樹脂である構成とした。

この様な構成とすれば、密着性の耐熱性を、射出成形樹脂が特にポリプロピレン系樹脂等のポリオレフィン系樹脂の場合に、より確実に得る事ができる。

## [0010]

また、本発明の射出成形同時加飾用シートは、上記いずれかの構成に対し更に、そのシート構成を、アクリル系樹脂の基材シートに、バインダーの樹脂にアクリル系樹脂、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体系樹脂のうちのいずれか1種以上を含む装飾層、アクリル変性ポリオレフィン系樹脂を含む接着層が、順次積層されている構成とした。

この様に、基材シート、絵柄層、接着層を特定樹脂から構成する事で、上述の 密着性の耐熱性に加えて、加飾用シート層間の密着性も良好で、しかも基材シートを透明化して優れた塗装感を得る事もできる。

## [0011]

また、本発明の射出成形同時加飾用シートは、上記構成に対し更に、装飾層と接着層間に、アクリル系樹脂、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体系樹脂のうちのいずれか1種以上を含むプライマー層が積層されている構成とした。

この様に、特定樹脂からなるプライマー層も設ける事で、装飾層と接着層との 層間密着をより確実にして、射出成形同時加飾用シートとしての層間密着性の耐 熱性をより確実化できる。

## [0012]

また、本発明の加飾成形品は、上記いずれかの射出成形同時加飾用シートが、 、そのアクリル変性ポリオレフィン系樹脂を含む層によって、ポリオレフィン系 樹脂を用いた成形物に接着一体化している構成とした。

この様な構成とすることで、射出成形同時加飾用シートと樹脂成形物との密着性の耐熱性が良く、それぞれの上記射出成形同時加飾用シートによる効果が得られる。加飾成形品は、その密着性の耐熱性が良い点で、耐熱性が要求される自動車内装品用途等に使用できる様になる。しかも、樹脂成形物にはポリプロピレン等の安価なポリオレフィン系樹脂が使用できる。

#### [0013]

また、本発明の射出成形同時加飾方法は、前記いずかれの射出成形同時加飾用シートを、型開き状態の雌雄一対の型の間に、該シートのアクリル変性ポリオレフィン系樹脂を含む層が射出成形樹脂と接するようにして挿入した後、両型を型締めし、両型で形成されるキャビティ内に流動状態の樹脂を射出し充填して固化させて、成形と同時に樹脂成形物表面に射出成形同時加飾用シートを密着、積層させた後、両型を型開きし、射出成形同時加飾用シートが樹脂成形物に積層した加飾成形品を得る様にした。

この様に、前記射出成形同時加飾用シートを用いて成形するので、安価なポリオレフィン系樹脂の樹脂成形物による加飾成形品が得られ、しかも該加飾用シートの樹脂成形物に対する密着性の耐熱性が良い加飾成形品が得られる。また、基材シートにアクリル樹脂シート等を使用することで、優れた塗装感も付与した加飾成形品を得る事もできる。

## [0014]

## 【発明の実施の形態】

以下、図面を参照しながら本発明の実施の形態を説明する。図1は、本発明の 射出成形同時加飾用シートの形態例を例示する断面図、図2は本発明の加飾成形 品の一形態を例示する断面図、図3は本発明の射出成形同時加飾方法を或る一形 態で説明する概念図である。

## [0015]

#### 〔射出成形同時加飾用シート〕

本発明の射出成形同時加飾用シートは、射出成形樹脂と接触させる面とする側を、アクリル変性ポリオレフィン系樹脂を含む層とした加飾用シートであり、例えば、図1(A)に例示する射出成形同時加飾用シートSの如く、基材シート1に、射出成形樹脂と接触させる面側の層として接着層2を積層した構成で、該接着層2をアクリル変性ポリオレフィン系樹脂を含む層とした構成の加飾用シートである。なお、このアクリル変性ポリオレフィン系樹脂としては、例えばアクリル系のモノマー又は/及びプレポリマーをポリプロピレンの主鎖にグラフト重合させた樹脂等が好ましい。

[0016]

また、図1(B)及び(C)の別の形態例を示し、図1(B)の射出成形同時加飾用シートSは、基材シートとしてアクリル系樹脂の基材シート1Aに、バインダーの樹脂にアクリル系樹脂、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体系樹脂のうちのいずれか1種以上を含む装飾層3、アクリル変性ポリオレフィン系樹脂を含む接着層2が、順次積層された構成である。また、図1(C)で例示する射出成形同時加飾用シートSは、図1(B)の構成に対して、更に、装飾層3と接着層2との間に、アクリル系樹脂、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体系樹脂のうちのいずれか1種以上を含むプライマー層4が積層された構成の加飾用シートである。

なお、これら構成に於いては、基材シート1Aは下の装飾層が透視できる様に 透明である。

また、これら図1(A)~(C)の形態では、あくまでも本発明の射出成形同時加飾用シートの代表例であって、本発明の射出成形同時加飾用シートは、これらのみに限定される訳では無い。本発明の射出成形同時加飾用シートは、これら形態以外にも、図示は省略するが、例えば、基材シート1Aの裏面に装飾層3のみを有し、該装飾層自体がアクリル変性ポリオレフィン系樹脂をインキのバインダー樹脂等として含む層とした形態等がある。

[0017]

(基材シート)

基材シート1(又は1A)としては、成形性の有る樹脂シートが代表的には用

6

いられる。なお、平板状成形物の平面部に加飾用シートを積層するような場合には、成形性は必ずしも必須では無いが、積層すべき成形物が凹凸面を有し、射出成形同時加飾方法等によって射出成形同時加飾用シートを伸ばす事で、凹凸面を加飾する際には必要である。また、基材シート1の下(樹脂成形物側)に装飾層等の視認すべき層を設ける場合には、基材シートは透明とするが、そうで無い場合〔例えば図1(A)の装飾層無しの構成〕では、基材シートは不透明(着色又は無着色)でも良い。透明或いは不透明な基材シートとしては、例えば樹脂シートを用いる。

## [0018]

樹脂シートとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリメチルペンテン、エチレンープロピレン共重合体、エチレンープロピレンーブテン共重合体、オレフィン系熱可塑性エラストマー等のポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、エチレンテレフタレートイソフタレート共重合体、ポリエステル系熱可塑性エラストマー等のポリエステル樹脂、ナイロン等のポリアミド樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、ABS(アクリロニトリルーブタジエンースチレン共重合体)樹脂、AS(アクリロニトリルーズタジエンースチレン共重合体)樹脂、或いは、ウレタン系等のその他の熱可塑性エラストマー、等の熱可塑性樹脂のシートの単層又は異種材料の2層以上の積層体が用いられる。また、成形性を満足すれば、不織布や織布等の布等に対して樹脂を含浸させたシートや、これに前記樹脂シートを積層した積層体等も用いられる。

## [0019]

なお、基材シートとしてアクリル系樹脂の基材シート1Aに用いるアクリル系樹脂としては、例えば、ポリメチル(メタ)アクリレート、ポリブチル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレートーブチル(メタ)アクリレート共重合体、メチル(メタ)アクリレートースチレン共重合体等のアクリル樹脂 [但し、(メタ)アクリレートとは、アクリレート又はメタクリレートの意味]を単体又は2種以上の混合物として、単層又は2層以上の積層体のシートとして用いる。なお、この場合、基材シートは無色透明の他に、着色透明でも良い。

基材シート1をアクリル系樹脂の(透明な)基材シート1Aとする事によって、優れた透明性が得られる結果、優れた塗装感も付与できる。また、耐候性、耐摩耗性等も良好となる。

[0020]

また、基材シート1又は1Aとする樹脂中には、必要に応じて、適宜、ポリエチレンワックス、パラフィンワックス等の滑剤、シリカ、球状αーアルミナ、鱗片状αーアルミナ等の粒子からなる減摩剤、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、微粒子酸化セリウム系等の紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系ラジカル捕捉剤等の光安定剤、或いは、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化アルミニウム等の粒子からなる充填剤、可塑剤、安定剤、着色剤等の各種添加剤を、物性調整の為に添加しても良い。但し、アクリル系樹脂からなる基材シート1Aの場合は、透明性を損なわない範囲内で添加する。

なお、基材シート1又は1Aの厚みは、特に限定されないが、一般的には30~500 $\mu$ m程度である。例えば、アクリル系樹脂からなる基材シート1Aの場合には、通常50~250 $\mu$ m程度とする。この程度の厚みならば、接着層の密着性の耐熱性として、基材シートの加熱後の残留応力によって加飾用シートが樹脂成形物から剥がれるのを十分に防止できる性能を付与できる。

[0021]

## (接着層)

接着層2は、射出成形樹脂と接触させる面側とする層である。従って、この接着層2は、アクリル変性ポリオレフィン系樹脂を含む層から構成する。この様な特定材料を用いる事によって、従来、この層に塩素化ポリプロピレンを用いた場合に十分な耐熱性(成形同時加飾時及び製品時)が得られなかったという問題を解決できる。従って、加飾成形品は、自動車内装部品等の耐熱性が要求される用途にも適用できる様になる。しかも、その密着性の耐熱性は、特に、一般的に密着が悪いポリオレフィン系樹脂による樹脂成形物に対して得られる。

[0022]

上記アクリル変性ポリオレフィン系樹脂としては、ポリオレフィン系樹脂をアクリル系モノマー(或いは該モノマーの重合物としてのプレポリマー)で変性し

た樹脂であれば、基本的には特に制限は無い。但し、好ましくは、少なくとも、 アクリル系のモノマー又は/及びプレポリマーを、ポリプロピレンの主鎖にグラフト重合させた樹脂は、密着性の耐熱性及び塗工・印刷適性の点で好適な樹脂の 一つである。

なお、耐熱性の向上等の物性調整の為に、更にアクリル系以外のモノマーやププレポリマーもグラフト重合させたり、密着性の耐熱性を低下させない範囲内で、塩素原子を付加させても良い。

## [0023]

上記アクリル変性ポリオレフィン系樹脂のポリオレフィン系樹脂成分としては、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリブテン、ポリメチルペンテン、エチレンープロピレン共重合体、エチレンープロピレンースキセン共重合体等である。

#### [0024]

また、ポリオレフィン系樹脂を変性するアクリル系モノマーとしては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ーnープロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸ーnーブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸エチルへキシル、(メタ)アクリル酸ー2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ー2-ヒドロキシー3-フェノキシプロピル等の(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマー等でありる。また、アクリル系のプレポリマーとしては、上記のアクリル系モノマー同士、又はこれらモノマーと他のモノマー(例えばスチレン等)を共重合させた共重合体等である。

## [0025]

そして、上記の様なアクリル変性ポリオレフィン系樹脂を得るには、例えば、ポリオレフィン系樹脂を適宜溶媒で溶解又は膨潤させた状態とした上で、ラジカル重合開始剤と共にアクリル系モノマーやアクリル系プレポリマーを添加して、該モノマーやプレポリマーをポリオレフィン系樹脂の主鎖に対してグラフト重合させれば良い。上記溶媒としては、例えば、炭化水素、クロルベンゼン、アニソール、シクロヘキサン、ナフサ等を用い、また、ラジカル重合開始剤としては、

ベンゾイルパーオキサイド、ジー t ーブチルパーオキサイド、アゾビスイソブチ ロニトリル等を用いれば良い。

[0026]

そして、上記の様なアクリル変性ポリオレフィン系樹脂は、ポリオレフィン系樹脂をアクリル変性する事によって、有機溶剤に可溶として塗工適性や印刷適性を得て、塗液やインキとして公知の塗工又は印刷法によって層形成したり、或いは、有機溶剤可溶としない場合には、溶融塗工法等の他の形成方法で層形成する。また、接着層はTダイ押出法等によって樹脂シートとして成膜したものを、2液硬化型ウレタン樹脂等の接着剤を用いドライラミネーション法等で積層しても良い。樹脂シートとした場合には、この樹脂シート自体を基材シートとして用いても良い。

なお、接着層の厚さは、10~100μm程度とすれば良い。

[0027]

また、接着層中には、更に、インキ(又は塗液)の印刷(又は塗工)適性等の 諸物性を調整、向上させる為に、必要に応じて、その他の副材料、例えば、炭酸 カルシウム、硫酸バリウム、シリカ等の体質顔料等の各種添加剤を添加しても良 い。

[0028]

(装飾層)

装飾層3は、例えば代表的には模様や文字等の絵柄を表現する層である。絵柄は任意であるが、例えば、木目、石目、布目、砂目、幾何学模様、文字、全面ベタ等である。

[0029]

装飾層としては、用途次第では、例えばアルミニウム等を蒸着した金属薄膜層等でも良いが、基材シートをアクリル系樹脂の樹脂シートとする場合には、基材シートとの密着性、また接着層との密着性等の点で、バインダーの樹脂に特定樹脂を使用した層とするのは、好ましい構成の一つである。該特定樹脂としては、層間密着性の点で、アクリル系樹脂、前記アクリル変性ポリオレフィン系樹脂、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体系樹脂のうちのいずれか1種以上を使用する。

すなわち、バインダーの樹脂としては、これら樹脂は単体、或いは2種以上の混合樹脂として使用する。なお、物性調整の為に、これら以外の樹脂を副成分の範囲内で併用しても良い。副成分樹脂の例としては、例えば、熱可塑性ポリエステル樹脂、熱可塑性ウレタン樹脂、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン等の塩素化ポリオレフィン等の樹脂等である。

## [0030]

そして、装飾層は、上記樹脂をバインダーの樹脂とし、更に通常は着色剤等を含有するインキ或いは塗料によって、グラビア印刷等の公知の印刷法或いはグラビア塗工等の公知の塗工法により形成する。

## [0031]

なお、上記アクリル系樹脂としては、前記の基材シートのところで列記したものと同様のものの中から適宜選択する他、メチル(メタ)アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、2ーエチルヘキシル (メタ) アクリレート、オクチル (メタ) アクリレート等の (メタ) アクリル酸アルキルエステルと、2ーヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2ーヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、2ーヒドロキシー3ーフェノキシプロピル (メタ) アクリレート等の分子中に水酸基を有する (メタ) アクリル酸エステルとを共重合させて得られるアクリルポリオールを用いることも出来る。

#### [0032]

また、上記塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体系樹脂を使用する場合は、通常、塩化ビニル及び酢酸ビニルの合計質量に対して、酢酸ビニル含有量が5~20質量%程度、平均重合度350~900程度のものが用いられる。該塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体系樹脂としては、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体(二元共重合体)の他、必要に応じ、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体に更にマレイン酸、フマル酸、(メタ)アクリル酸等のカルボン酸を共重合させて三元共重合体としても良い。アクリル樹脂と塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体とを混合使用する場合は、その混合比は、アクリル樹脂/塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体=1/9~9/1(質量比)程度である。

また、上記アクリル変性ポリオレフィン系樹脂をバインダー樹脂として使用し

た装飾層が全面ベタ層となっている場合は、これを接着層と兼用させることがで きる。

[0033]

なお、着色剤には、例えば、チタン白、亜鉛華、カーボンブラック、鉄黒、弁柄、カドミウムレッド、群青、コバルトブルー、黄鉛、チタンイエロー等の無機顔料、フタロシアニンブルー、インダスレンブルー、イソインドリノンイエロー、キナクリドンレッド、ペリレンレッド等の有機顔料、アルミニウム、真鍮等の金属の粉末又は鱗片等の金属顔料、二酸化チタン被覆雲母の粉末又は鱗片等の真珠光沢(パール)顔料、或いは染料等が用いられる。

[0034]

なお、装飾層は、図1 (B) 及び (C) の構成の如く、基材シート1 Aの裏面側(樹脂成形物側) の場合が多いが、基材シート1 A或いは1 の表側(樹脂成形物側とは反対側) の場合もある。例えば、図1 (A) の構成に対して、その基材シート1 の表側に装飾層を形成した構成である。

[0035]

## (プライマー層)

プライマー層4は、必須では無いが、装飾層と接着層との密着性をより向上させたい場合等では設けるのが好ましい〔図1 (C) 参照〕。例えば、樹脂成形物との密着性を重視して接着層のアクリル変性ポリオレフィン系樹脂を選定すると、装飾層との密着性に不足を生じる場合等である。プライマー層4の樹脂としては、基本的には特に制限は無く、装飾層と接着層の樹脂内容に応じて適宜選択すれば良い。例えば、ウレタン樹脂、或いはその他の樹脂等を使用する。但し、装飾層として、上述した如く特定樹脂を使用した場合には、プライマー層の樹脂も、アクリル系樹脂、前記アクリル変性ポリオレフィン系樹脂、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体系樹脂のうちのいずれか1種以上を使用するのが層間密着性の点で好ましい。これら樹脂は、装飾層として述べた特定樹脂と同じであり、更なる説明はここでは省略する。

そして、プライマー層は、この様な樹脂からなるインキ又は塗液で、公知の印刷法又は塗工法で形成すれば良い。プライマー層の厚みは、1~10μm程度で

ある。

なお、プライマー層4は易接着層であるが、この様な易接着層は、必要に応じて、基材シートと装飾層間等の他の層間に設けても良い。この場合は、目的とする層材料に応じて、上記特定樹脂、或いはその他の樹脂を使用すれば良い。

[0036]

## [加飾成形品]

本発明の加飾成形品は、上記本発明の射出成形同時加飾用シートが、そのアクリル変性ポリオレフィン系樹脂を含む層によって、ポリオレフィン系樹脂を用いた成形物に接着一体化してなる構成の成形品である。特に、本発明の目的とする樹脂成形物との密着性の耐熱性の効果を奏すると言う点で、成形物にはポリオレフィン系樹脂を用いた構成が、好適である。

図2の断面図で例示する加飾成形品Pは、その一形態を示し、ポリオレフィン 系樹脂からなる樹脂成形物5に、アクリル変性ポリオレフィン系樹脂を含む接着層2、バインダーの樹脂にアクリル系樹脂、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体系樹脂のうちのいずれか1種以上を含む装飾層3、アクリル系樹脂の基材シート1 Aが積層された構成の例である。樹脂成形物5上の、接着層2、装飾層3、及び基材シート1 Aは、好適には射出成形同時加飾方法によって射出成形同時加飾用シートを樹脂成形物5にラミネートする事によってもたらされる。

[0037]

樹脂成形物を構成するポリオレフィン系樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリメチルペンテン、エチレンープロピレン共重合体、エチレンープロピレンーブテン共重合体、オレフィン系熱可塑性エラストマーの1種又は2種以上の混合物等である。

また、射出成形同時加飾用シートとの密着性を向上させる為に、これらポリオレフィン系樹脂に、エチレンプロピレンゴムを添加するのも良い。エチレンプロピレンゴムはエチレンープロピレン共重合体からなるゴム(EPR)であり、非晶質のランダム共重合体である。また、エチレンプロピレンゴムとしては純粋なエチレンープロピレン共重合体の他に、エチレンープロピレンージエンターポリマー(EPDM)も使用できる。エチレンプロピレンゴムはポリオレフィン系樹

脂100質量部に対し1~40質量部の範囲で添加するのが、密着性向上、剛性維持の点から好ましい。また、樹脂成形物を構成する樹脂としては、ポリオレフィン系樹脂の他、アクリル樹脂も使用できる。

[0038]

なお、射出成形樹脂は、用途に応じて適宜、着色剤を添加して着色した樹脂を使用しても良い。着色剤には、前述装飾層で述べた如き公知の着色剤を使用できる。また、射出成形樹脂には、必要に応じて適宜、シリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム等の無機物粉末、ガラス繊維等の充填剤、安定剤、滑剤等の公知の各種添加剤を含有させる。

[0039]

なお、加飾成形品は、通常、加飾用シートの積層面が凹凸面等と非平面の立体物である。しかし、本発明の加飾成形品としては、射出成形同時加飾用シートの積層面は平面だが他の面が非平面の立体物、積層面が平面となる板状物を排除するものではない。

[0040]

なお、本発明の加飾成形品を得るには、加飾用シートには本発明の射出成形同時加飾用シートを使用するのが必須であり、また射出成形同時加飾用シートを樹脂成形物に積層する方法は、後述する射出成形同時加飾方法が好適である。しかし、本発明の加飾成形品を得る方法は、この射出成形同時加飾方法に必ずしも限定されるものでは無い。射出成形同時加飾用シートの変則的な使用法となるが、被着体である樹脂成形物(に於ける加飾用シートの被着面の形状)、用意できる製造設備等に応じて、適宜他の成形方法を採用しても良い。例えば、特公昭56-45768号公報(オーバーレイ法)、特公昭60-58014号公報(真空プレス法)等に記載の所謂真空成形積層方法等でも良い。もちろん、本発明の射出成形同時加飾方法を採用する事が、成形と加飾とを同時に1工程で出来、生産効率も良い等の点で好ましい。

[0041]

〔射出成形同時加飾方法〕

本発明の射出成形同時加飾方法は、前述した本発明の射出成形同時加飾用シー

トを用いて、所謂射出成形同時加飾方法によって、樹脂成形物の表面に積層する 事で、該加飾用シートで加飾された成形品を得る方法である。

## [0042]

なお、射出成形同時加飾方法とは、特公昭50-19132号公報、特公昭43-27488号公報等に記載されるように、射出成形同時加飾用シートを射出成形の雌雄両型間に配置した後、流動状態の樹脂を型内に射出充填し、樹脂成型物の成形と同時にその表面に射出成形同時加飾用シートを積層して加飾する方法である。

#### [0043]

本発明の射出成形同時加飾方法は、用いる加飾用シートとして前述した本発明の射出成形同時加飾用シートを用いる事以外は、従来公知の射出成形同時加飾方法に於ける各種形態をとり得るものである。例えば、加飾用シートの予備成形を行う形態でも行わない形態でも、いずれでも良い。また、加飾用シートの予熱を行っても良く、行わなくても良い。なお、予備成形時には通常は加飾用シートは予熱する。

## [0044]

なお、もちろんの事だが、加飾用シートの絞りが大きい場合は、予備成形を行うのが好ましい。一方、加飾用シートの絞りが少ない場合は、射出される流動状態の樹脂の樹脂圧のみで加飾用シートを成形しても良い。この際、絞りが浅ければ、予備成形無しで樹脂射出と同時に型内に充填される流動状態の樹脂の樹脂圧で加飾用シートを成形しても良い。また、樹脂圧で加飾用シートを成形する場合でも、加飾用シートは予熱せずに射出樹脂の熱を利用する事もある。また、加飾用シートの予備成形は、通常は、射出成形型を真空成形型と兼用して行うが、型間に加飾用シートを供給する前に、型外部で別の真空成形型で加飾用シートを真空成形する様な予備成形(オフライン予備成形)でも良い。但し、予備成形は、射出成形型と真空成形型とを兼用して行う形態が効率的且つ精度良く加飾用シートを積層できる点で好ましい。しかし、予備成形済みの加飾用シートを予め別の場所で纏めて製造しておく場合等では、予備成形はオフライン予備成形の形態が好ましい。なお、本発明の説明に於いて真空成形とは真空圧空成形も包含する。

[0045]

図3の概念図によって、本発明の射出成形同時加飾方法を、その或る一形態で説明する。なお、ここで説明する形態は、型締めする前に、射出成形同時加飾用シートを型間で加熱し軟化させて射出成形型で真空成形により予備成形した後に、型締めして樹脂を射出する形態である。また、この形態は、上記した加飾用シートの予備成形、予熱の各種組合わせ形態の中で、加飾用シートの絞りが深い場合に、より好ましい形態である。

なお、本発明の射出成形同時加飾方法で用いる射出成形同時加飾用シートは、 枚葉、連続帯状のどちらでも良い事はもちろんである。

[0046]

先ず、図3(A)の如く、射出成形型としては、射出ノズルと連通する湯道(ランナー)及び湯口(ゲート)を有する型Maと、キャビティ面に吸引孔41を有しシートの予備成形型を兼用する型Mbの一対の成形型を用いる。これらの型は鉄等の金属、或いはセラミックスからなる。型開き状態に於いて両型Ma、Mb間に加飾用シートSを供給し、型Mbに加飾用シートSを平面視枠状のシートクランプ42で押圧する等して固定する。この際、加飾用シートの接着層側(アクリル変性ポリオレフィン系樹脂を含む層側)は、図面右側の射出樹脂側となる様にする事はもちろんである。次いで、適宜、両型間に挿入したヒータ(図示略)で加飾用シートを加熱軟化させる。加熱は例えば非接触の輻射加熱とするが、接触による伝導加熱でも良い。そして、吸引孔から吸引して真空成形して、加飾用シートを型Mbのキャビティ面に沿わせ予備成形する。次いで、ヒータを両型間から退避させ、図3(B)の如く両型を型締めし、両型で形成されるキャビティに加熱熔融状態等の流動状態の樹脂を充填する。そして、樹脂が冷却等によって固化した後、型開きして成形物を取り出す。

そして、加飾用シートの不要部分は適宜トリミングすれば、樹脂成形物に加飾 用シートが積層され構成の加飾成形品が得られる。

[0047]

(射出成形樹脂)

なお、本発明の射出成形同時加飾方法に於いては、射出成形する樹脂としては

、基本的には特に制限はなく公知の樹脂で良い。製品の要求物性やコスト等に応じて選定すれば良い。熱可塑性樹脂であれば、ABS(アクリロニトリルーブタジエンースチレン共重合体)樹脂、スチレン樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン系樹脂等である。また、硬化性樹脂であれば、2液硬化型の樹脂、例えば、ウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等の未硬化樹脂液等である。熱可塑性樹脂は加熱熔融して流動状態で射出し、また硬化性樹脂は(その未硬化物を)室温又は適宜加熱して流動状態で射出する。但し、本発明にて使用する射出成形同時加飾用シートは、特にポリオレフィン系樹脂に対して密着性が良くなる様にしてあるので、射出成形樹脂としては、ポリオレフィン系樹脂が好適である。このポリオレフィン系樹脂については、既に前述本発明の加飾成形品にて述べたので更なる説明は省略する。

[0048]

#### [その他]

なお、本発明でいう「加飾」とは、単に絵柄や文字、図形等の目視可能な模様を成形品に付与する以外に、目視不可能な模様、あるいは硬質塗膜、導電体層、磁性体層等の機能性層を付与することも包含する。目視可能な模様としては、印刷等により形成した絵柄層、真空蒸着等により形成した金属薄膜層など公知のものが、目視不可能な模様の例としては可視光に対しては透明で紫外線照射で蛍光を発する蛍光インキで印刷した絵柄等が、用いられる。

[0049]

#### 【実施例】

以下、実施例及び比較例により本発明を更に詳述する。

[0050]

#### [実施例1]

図1 (B) の如き構成の射出成形同時加飾用シートSを、アクリル樹脂(ポリメチルメタクリレートとポリブチルメタクリレートの混合樹脂でガラス転移温度 105 °C) からなる厚さ 125  $\mu$  mの透明な樹脂シートを基材シート 1 A として、その片面に多色刷りによる木目柄の装飾層 3 (全ベタ層も含む)、厚さ 3  $\mu$  m の接着層 2 をこの順にグラビア印刷して形成して作製した。

## [0051]

なお、装飾層にはバインダーの樹脂がアクリル樹脂と塩化ビニルー酢酸ビニル 共重合体との1対1質量比の混合物で、着色剤には弁柄とカーボンブラックを主 体とした着色インキを用いた。また、接着層は、アクリル成分がメタクリル酸ア ルキルエステル系でオレフィン成分がポリプロピレン系から成り、オレフィン成 分の重合体の主鎖に、アクリル成分をグラフト重合して成るアクリル変性ポリオ レフィン系樹脂を、トルエンとメチルエチルケトンとの1対1質量比の混合溶剤 に溶解したインキを使用して形成した。

#### [0052]

そして、図3の概念図に示した様な本発明の射出成形同時加飾方法によって、 上記射出成形同時加飾用シートを樹脂成形物の成形と同時にその表面に積層して、図2に示す如き、射出成形同時加飾用シートSが樹脂成形物5に積層された構成の本発明の加飾成形品Pを得た。

なお、射出成形同時加飾方法は、射出成形の雌型を真空成形型として、加飾用シートを型間に供給後、加熱軟化して真空成形で予備成形する形態によった。また、射出成形金型には、テスト評価用の箱型形状のパネルとなる樹脂成形物が得られる金型で、雌型側にシート予備成形の為の吸引孔を有する型を用いた。また、加飾用シートの予備成形時の加熱温度は110℃、射出樹脂温度は230℃とした。また、射出樹脂としては、自動車内装品向け塗装用グレードのポリプロピレン系樹脂を使用した。なお、このポリプロピレン系樹脂は、ポリプロピレンに対して、エチレンープロピレンゴムが10質量%添加され、またタルク粉末が20質量%添加された樹脂である。

## [0053]

#### 〔比較例1〕

実施例1に於いて、装飾層の形成後に、アクリルポリオールと1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートとからなる2液硬化型ウレタン樹脂のインキで厚さ0.75μmのプライマー層4をグラビア印刷で形成し、そしてこの後に厚さ3μmの接着層を、塩素化ポリプロピレンに更に石油系樹脂とエポキシ樹脂を添加したインキのグラビア印刷で形成して、射出成形同時加飾用シートとした。後は、

実施例1と同様に射出成形同時加飾して加飾成形品を得る事を試みた。

[0054]

## 〔比較例2〕

比較例1に於いて、プライマー層の樹脂を、ポリカーボネート骨格を有するポリウレタンエラストマーを主剤とし、硬化剤に1,6ーヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)のトリメチロールプロパン(TPM)付加物を用いた2液硬化型ウレタン樹脂に代えた他は、比較例1と同様にして射出成形同時加飾用シートを得た。後は、実施例1と同様に射出成形同時加飾して加飾成形品を得る事を試みた。

[0055]

## 〔比較例3〕

比較例2に於いて、接着層の樹脂を、塩素化ポリプロピレンとウレタン樹脂と の混合樹脂系に変更した他は、比較例2と同様にして射出成形同時加飾用シート とした。後は、実施例1と同様に射出成形同時加飾して加飾成形品を得る事を試 みた。

[0056]

## 〔性能評価〕

常温時の密着性、成形直後の密着性(成形時の耐熱性)、加飾成形品の耐熱性 について、次の様にして評価した。評価結果は、表1に纏めて示す。

[0057]

①常温時の密着性:加飾成形品について碁盤目テープ法(JIS K 5400-1990準拠)にて評価した。碁盤目テープ法は、雰囲気温度23℃の環境下で、加飾成形品の表面(加飾用シート面)に、1mm間隔で碁盤目状に縦横に、深さが樹脂成形物にまで達する切り込みをカッターナイフで入れて、縦横で10×10個の合計100個の枡目を作った後、セロハン粘着テープ(ニチバン株式会社製、「セロテープ」(登録商標)24mm幅、産業用)を貼着した後、勢い良く剥がして、加飾用シートに出来た枡目がテープと共に剥がれるか否かで評価した。そして、100個の全枡目が剥がれずに全て残留したとき(100/100)は良好、一つの枡目でも剥がれたとき(99/100以下)は不良とした

[0058]

②成形直後の密着性: 碁盤目テープ法では、碁盤目状に切り込みを入れるのに時間がかかり、その間に試験体(加飾成形品)の温度が下がってしまうため、成形加工時の耐熱性としての成形直後の密着性の評価は、クロスカット法で評価した。このクロスカット法では、成形直後の冷えきらない加飾成形品の表面(加飾用シート面)に、30°で交差する十文字状に、深さが樹脂成形物にまで達する切り込みをカッターナイフ入れて、切り込みのクロス部分を起点として、表面にラミネートされた加飾用シートを剥がせる否かで評価した。加飾用シートが破断し、中央のクロス部分以外では剥がれないものは良好、クロス部分以外も剥がせたものは不良とした。

## [0059]

- ③耐熱性:加飾成形品を、90%、100%、110%のそれぞれの温度下で 1000時間放置して、加飾成形品としての耐熱性を評価した。耐熱性評価は次の(A) から(D) の 4 項目からなり、これら全て良好ならば耐熱性良好、一項目で も不良ならば耐熱性不良とした。
- (A) 成形品の外観表面の色が、JISグレースケール4以下の色差なら良好、4を超えれば不良とした。
- (B) 成形品表面にラミネートされた加飾用シートのエッジ部分の剥離有無について、剥離していなければ良好、剥離していれば不良とした。
- (C) 表面状態について、ゆず(柚子) 肌や柄に沿ったヒケ(引け) が目視で観察できなければ良好、出来たら不良とした。
- (D) 密着性:加飾成形品の温度を常温(23℃)まで下げた後に、前記碁盤目 テープ法で評価した。100/100は良好。99/100以下は不良とした。

[0060]

## 【表1】

表1 密着性の評価結果

	常温密着性	成形直後密着性	耐熱性(各1000時間)		
			90℃	100℃	110℃
実施例1	0	0	0	0	0
比較例1	0	×(密着力弱)	×(剥離発生)	× (剥離発生)	× (剥離発生)
比較例2	0	×(密着力弱)	0	0	×(剥離発生)
比較例3	0	×(密着力弱)	0	×(剥離発生)	×(剥離発生)

[0061]

表1の如く、実施例1では、密着性は常温時の密着性の他、成形工程時に要求される成形直後の密着性、また加飾成形品となった後の密着性の耐熱性についも、全て良好であった。しかし、比較例はいずれも(比較例1~比較例3)、常温密着性は良好であるものの、成形加工時の加熱下に於ける密着力が弱く成形直後の密着性が不良である。また、加飾成形品の耐熱性も、比較例1では90℃以上で不良、比較例3は100℃以上で不良、比較例2では110℃で不良であった。なお、各比較例の耐熱性不良は、全て、(B)のシートエッジ部分の剥離であり、その他の項目、(A)、(C)及び(D)は全比較例とも良好であった。

[0062]

## 【発明の効果】

①本発明の射出成形同時加飾用シートによれば、安価だが密着が悪いポリオレフィン系樹脂の樹脂成形物に対しても、射出成形同時加飾時、及び成形後の加飾成形品の状態でも、射出成形同時加飾用シートと射出成形樹脂との密着性の耐熱性が良くなる。

②更にアクリル変性ポリオレフィン系樹脂として、アクリル系のモノマーやプレポリマーがポリプロピレンの主鎖にグラフト重合させた樹脂を用いれば、密着性の耐熱性を、射出成形樹脂が特にポリプロピレン系樹脂等のポリオレフィン系樹脂の場合に、より確実に得る事ができる。

[0063]

③また、加飾用シートのシート構成を、アクリル系樹脂の基材シートに特定バ

インダー樹脂の装飾層、アクリル変性ポリオレフィン系樹脂を含む接着層が順次 積層された構成とすれば、上述の密着性の耐熱性に加えて、層間の密着性も良好 で、しかも基材シートを透明化して優れた塗装感を得る事もできる。

④更に、上記の装飾層と接着層間に、特定樹脂のプライマー層を設ければ、装飾層と接着層との層間密着をより確実にして、射出成形同時加飾用シートとしての層間密着性の耐熱性をより確実化できる。

[0064]

⑤本発明の加飾成形品によれば、安価だが密着し難いポリオレフィン系樹脂の 樹脂成形物の表面に対して、射出成形同時加飾用シートと樹脂成形物との密着性 の耐熱性が良く、しかも上記する射出成形同時加飾用シートの効果が得られる。 そして、密着性の耐熱性が良い点で、耐熱性が要求される自動車内装品用途等に 使用できる加飾成形品となる。しかも、樹脂成形物にはポリプロピレン等の安価 なポリオレフィン系樹脂が使用できる。

[0065]

⑥本発明の射出成形同時加飾方法では、前記射出成形同時加飾用シートを用いる事によって、安価だが密着し難いポリオレフィン系樹脂等の樹脂成形物に対しても、密着性の耐熱性が良い加飾成形品が得られる。また、基材シートにアクリル樹脂シート等を使用することで、優れた塗装感も付与した加飾成形品を得る事もできる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の射出成形同時加飾用シートの形態例を例示する断面図。

【図2】

本発明の加飾成形品の一形態を例示する断面図。

【図3】

本発明の射出成形同時加飾方法をその一形態で説明する概念図。

【符号の説明】

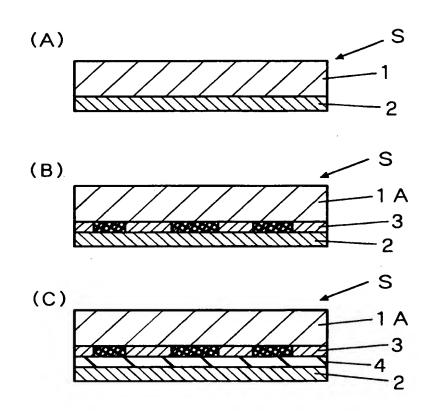
- 1 基材シート
- 1 A アクリル系樹脂からなる基材シート

- 2 接着層
- 3 装飾層
- 4 プライマー層
- 5 樹脂成形物
- 41 吸引孔
- 42 シートクランプ
- Ma 射出成形型(雄型)
- M b 射出成形型 (雌型)
- P 加飾成形品
- S 射出成形同時加飾用シート

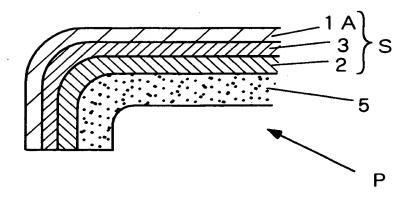
# 【書類名】

図面

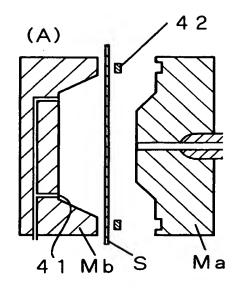


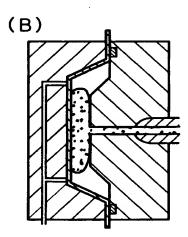


【図2】



【図3】





【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 射出成形同時加飾方法にて、ポリオレフィン系樹脂等の密着の悪い樹脂成形物に対しても、密着及び耐熱性良く加飾用シートを積層する。

【解決手段】 射出成形同時加飾用シートSは、射出成形樹脂と接触させる面側をアクリル変性ポリオレフィン系樹脂を含む層2とする。アクリル変性ポリオレフィン系樹脂は、アクリル系のモノマー又は/及びプレポリマーをポリプロピレンの主鎖にグラフト重合させた樹脂等が良い。加飾用シートSは、例えば、アクリル系樹脂の基材シート1Aに、バインダーの樹脂にアクリル系樹脂、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体系樹脂の1種以上を含む装飾層3、アクリル変性ポリオレフィン系樹脂を含む接着層2を積層する。装飾層と接着層間にプライマー層4があっても良い。

【選択図】

図 1

特2000-033315

出願人履歷情報

識別番号

[000002897]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

氏 名

大日本印刷株式会社